

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2001年 9月21日
Date of Application:

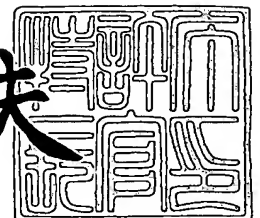
出願番号 特願2001-289325
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2001-289325]

出願人 日本板硝子株式会社
Applicant(s):

2004年 1月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P-10133
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 2/16

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 杉山 昌司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 麻田 篤志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 長久保 周平

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086911

【弁理士】

【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004787

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1



【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 密閉型鉛蓄電池用セパレータ及びそれを用いた密閉型鉛蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 微細ガラス繊維を主体として構成され、無機粉体と、叩解した天然パルプと熱融着性有機繊維とを含む密閉型鉛蓄電池用セパレータであって、

該熱融着性有機繊維の繊維度が 1.5 d（デニール）以下で繊維長が 1 mm 以上であり、該熱融着性有機繊維の含有量が 3 ～ 15 重量%であることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項 2】 請求項 1 において、該無機粉体の含有量が 5 ～ 30 重量%で、該天然パルプの含有量が 2 ～ 15 重量%であることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、該微細ガラス繊維が平均繊維径 2.0 μ m 以下の耐酸性を有するガラス繊維であることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、該無機粉体が比表面積 100 m²/g 以上のシリカ粉末であることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項において、該天然パルプが、カナディアン濾水度 250 mL 以下に叩解されたものであることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項において、該熱融着性有機繊維の繊維度が 0.5 ～ 1.5 d で繊維長が 1 ～ 10 mm であることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項において、密度が 0.15 ～ 0.18 g/cm³であることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項 8】 請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータを用いて構成された密閉型鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は密閉型鉛蓄電池用セパレータに係り、特に、微細ガラス繊維を主体とし、無機粉体、天然パルプ及び熱融着性有機繊維を混合することにより、電池の正極板と負極板との間の電氣的短絡に対する耐性、折曲強度、繰り返しの折り曲げに対する耐久性、引裂強度、更には、袋状セパレータへの加工性を改善した密閉型鉛蓄電池用セパレータと、このような密閉型鉛蓄電池用セパレータを用いることにより高出力化、高容量化、電池性能の安定化、長寿命化を可能とした密閉型鉛蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

密閉型鉛蓄電池用セパレータとしては、微細ガラス繊維を主体として構成されるシート状のセパレータが一般的であるが、最近では、このような微細ガラス繊維を主体とするセパレータにおいて、極板間隔が狭く、高効率放電特性に優れ、高出力、高容量の電池を実現するために、次のような要因で発生する電池の正極板と負極板との間の電氣的短絡を防止するための改良がなされている。

〔1〕 機械的短絡：極板に突起物（格子の凹凸、活物質の粒状塊等）があった場合、局所的な圧迫力や剪断力が生じる。この力に比してセパレータの強度が弱ければ、貫通又は断裂が起き、突起が他方の極板と接触して短絡に至る。

〔2〕 電気化学的短絡：放電末期、電解液中の硫酸イオンが消費され、電解液が純水に近くなると、鉛イオンの溶解度が大きくなり、正極と負極に生成した硫酸鉛が一部溶解する。この後に充電すると、電解液中の鉛イオンが負極で還元されて金属鉛が析出する。この結晶がセパレータ中を成長し、他方の極板に到達し、短絡に至る。

【0003】

このようなセパレータとしては、ガラス繊維を主体とし、シリカ粉末等の無機粉体と天然パルプを混抄したセパレータが提案されている（特開 2000-268796、同 2001-185115）。

【0004】

即ち、特開 2 0 0 0 - 2 6 8 7 9 6 には、微細ガラス繊維（好ましくは平均繊維径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細ガラス繊維）を主体とし、無機粉体（好ましくは比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ粉末）を 5 ~ 3 0 重量%、叩解した天然パルプ（好ましくはカナディアン濾水度 2 5 0 L 以下の天然パルプ）を 3 ~ 2 0 重量% 含み、密度が $0.165\text{g}/\text{cm}^3$ 以上のセパレータが提案されている。

【0 0 0 5】

この特開 2 0 0 0 - 2 6 8 7 9 6 のセパレータでは、シリカ等の無機粉体を混合することで、セパレータの微細孔の径を小さくして、高密度化することにより、前記 [2] の原因による電気化学的短絡を抑える。更に、叩解した天然パルプを混合することにより、セパレータの引張強度及び耐貫通強度を向上させ、前記 [1] の原因による機械的短絡を抑える。これら無機粉末及び天然パルプは、共に、親水性の高い材料であるため、セパレータの電池性能を損うことはない。

【0 0 0 6】

また、特開 2 0 0 1 - 1 8 5 1 1 5 には、ガラス繊維を主体とし、パルプを 5 ~ 2 0 重量%、粒子径 $50\ \mu\text{m}$ 以下の無機粉体（好ましくはシリカ粉末）を 1 ~ 1 5 重量% 含有するセパレータを用いた電池であって、好ましくは電池の極板間隔を 1 mm 未満とした電池が提案されている。

【0 0 0 7】

なお、電池を自動車のような振動発生源に適用する場合、振動による極板の活物質の脱落や、極板の移動による正極板と負極板との接触を防止するために、一般に、セパレータを袋状化して電極を覆うことが行われている。このセパレータの袋状化のためには、帯状のセパレータを折り返し、両側辺縁部を熱融着（ヒートシール）や、メカニカルシールでシールすることが行われる。この袋状セパレータへの加工のために、熱融着性の有機繊維を配合したセパレータも提案されている。

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来のセパレータでは、次のような問題があった。

【0 0 0 9】

① 機械的短絡の防止を目的として、セパレータの突き刺し強度を高めている配合となっているため、反面、セパレータを極板に包む時の折り曲げ力に対する強度が損なわれており、例えば、袋状セパレータの折り曲げ部分でセパレータが切断され易い。また、引き裂き力に対する強度も弱い。このため、極板の活物質保護の役割が損なわれ、電池に振動が掛かる用途では、活物質の脱落による短絡の危険性が高くなる。

【 0 0 1 0 】

即ち、例えば、特開 2 0 0 0 - 2 6 8 7 9 6 では、平均繊維径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微細ガラス繊維を主体とし、無機粉体と叩解した天然パルプを用い、これらの繊維と粉体との絡み合いと、セパレータ密度とで機械的短絡を防止するだけの突き刺し強度を確保しており、セパレータ中に、長さの長い繊維の存在が無く、セパレータの表面からの力に対しては強いが、折り曲げやその繰り返し、厚さ方向の横からの引裂強度に対しては非常に弱いという欠点がある。

【 0 0 1 1 】

② 袋状セパレータとするための側辺縁部のシールができないため、電池に振動が掛かる用途では側部からの活物質の脱落による短絡（サイドショート）の問題を回避できない。

【 0 0 1 2 】

即ち、一般的にセパレータによる極板の袋包装は、前述の如く、ギアによるメカニカルシールと超音波による接着・熱シール等の方法が用いられているが、基本的には、全てセパレータ材料の接着により行われているのに対し、上記従来のセパレータの配合では、熱融着性材料等を含まず、それ自体が接着する機能を有していない。

【 0 0 1 3 】

なお、袋状セパレータの加工のために、有機繊維を配合したセパレータが提案されているが、従来のセパレータでは 4 d（デニール）程度の比較的太い有機繊維を用いており、このために、セパレータ中に比較的多量の有機繊維を配合しないと、十分な加工性が得られなかった。しかし、有機繊維の多量配合は、相対的にガラス繊維の配合量を減らすこととなり、このためにガラス繊維による優れた

保液性、吸液性が損なわれ、セパレータ本来の性能を維持し得なくなることから、好ましいことではない。

【0014】

本発明は、このような短絡を防止した従来のセパレータの耐折り曲げ性、耐引き裂き性、袋状化における問題を解決し、鉛の浸透短絡等の電気化学的短絡及び機械的短絡といった電池の正極板と負極板との間の短絡耐性に優れ、しかも折曲強度、繰り返しの折り曲げに対する耐久性、引裂強度にも優れ、かつ、袋状セパレータへの加工も容易で側部からの活物質の脱落の問題もない密閉型鉛蓄電池用セパレータと、このような密閉型鉛蓄電池用セパレータを用いた高出力、高容量で、電池性能の安定性に優れ、長寿命な密閉型鉛蓄電池を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、微細ガラス繊維を主体として構成され、無機粉体と、叩解した天然パルプと熱融着性有機繊維とを含む密閉型鉛蓄電池用セパレータであって、該熱融着性有機繊維の繊維度が1.5 d（デニール）以下で繊維長が1 mm以上であり、熱融着性有機繊維の含有量が3～15重量%であることを特徴とする。

【0016】

本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータでは、微細ガラス繊維に無機粉体と叩解した天然パルプを配合することで、前述した特開2000-268796のセパレータと同様の機構で電気化学的短絡及び機械的短絡を防止する。そして、更に繊維度1.5 d以下で繊維長が1 mm以上の熱融着性有機繊維を所定の割合で配合したことで、このような耐短絡性能を損なうことなく、折曲強度、繰り返しの折り曲げに対する耐久性、引裂強度、袋状セパレータへの加工性を改善することができる。

【0017】

以下に、この熱融着性有機繊維による改善機構を本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータの構造を示す模式図である図1と、特開2000-268796のセパ

レータの構造を示す模式図である図 2 を参照して説明する。

【0 0 1 8】

図 2 に示す如く、特開 2 0 0 0 - 2 6 8 7 9 6 のセパレータのシート強度は、微細ガラス繊維 1 と叩解した天然パルプ 2 との絡み合いにより形成されるが、それぞれの繊維 1, 2 の間に無機粉体 3 が介在した状態となり、繊維 1, 2 が疎な部分でセパレータが切断され易い。特に、骨格となる繊維が存在していないため、上からの力に対しては強いが、折り曲げや横からの力（引き裂き）に対しては非常に弱い構造となっている。

【0 0 1 9】

これに対して、本発明のセパレータでは、図 1 に示す如く、微細ガラス繊維 1、叩解した天然パルプ 2 及び無機粉体 3 に加えて、更に細くて長く、柔軟性に優れた熱融着性有機繊維 4 を骨格として配合することにより、折り曲げや引き裂きに対して十分な強度を得ることができ、しかも、熱融着性有機繊維 4 により微細ガラス繊維 1、天然パルプ 2 及び無機粉体 3 が融着されるため、セパレータ全体の機械的強度も十分に高いものとなる。

【0 0 2 0】

特に、繊度 1. 5 d 以下で繊維長が 1 mm 以上という細くて長い熱融着性有機繊維 4 を使用することで、配合し得る熱融着性有機繊維 4 の本数を増加させ、熱融着性有機繊維同士の接合点の数を増加させることができ、折り曲げや引き裂きに対する強度を十分に向上させることができる。また、熱融着性有機繊維 4 の本数を多くすることで、折り曲げ時の圧着加工に対しても、熱融着性有機繊維同士の接触する確率を高めることができ、袋状セパレータへの加工が容易となり、サイドショートを確実に防止することができる。

【0 0 2 1】

前述の如く、従来、袋状セパレータへの加工のために、セパレータに有機繊維を配合することは行われているが、この場合、使用される有機繊維は繊度が 4 d 程度の有機繊維であり、袋加工のためには少なくとも 1 5 重量%の配合が必要であった。

【0 0 2 2】

これに対して、本発明では、1.5 d 以下の細い熱融着性有機繊維を用いるため、同配合であっても有機繊維の本数を格段に多くすることができるため、有機繊維同士の接合点を増やして上記強度の効果及び袋加工性の向上効果を有効に発揮させることができる。即ち、繊度 1 d は 900 m の長さで 1 g の重量の繊維を表し、繊維径は $11.9 \times (d : \text{デニール} / \rho : \text{真比重})^{0.5}$ で計算されるため、例えば、真比重約 1.3 のポリエステル繊維であれば、4 d のポリエステル繊維は繊維径約 $21 \mu\text{m}$ で、1 d のポリエステル繊維は繊維径約 $10 \mu\text{m}$ 、1.5 d のポリエステル繊維は繊維径約 $12.5 \mu\text{m}$ に換算される。従って、1.5 d 以下の特に短めの熱融着性有機繊維を使用することにより、4 d の有機繊維を用いた場合に比べて、同じ配合重量であっても配合される有機繊維の本数は約 3 倍となり、配合し得る本数を多くすることができる。また、少ない配合量で上記強度の向上効果及び袋加工性の向上効果を得ることができるようになる。

【0023】

なお、 $1 d = 1/9 \text{ Tex}$ であることから、繊度 1.5 d 以下とは約 0.17 Tex 以下である。

【0024】

本発明において、セパレータ中の該無機粉体の含有量は 5～30 重量%、該天然パルプの含有量は 2～15 重量%であることが好ましい。

【0025】

また、微細ガラス繊維としては、平均繊維径 $1.5 \mu\text{m}$ 以下の耐酸性を有するガラス繊維が、無機粉体としては比表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ粉末が、天然パルプとしては、カナディアン濾水度 250 mL 以下に叩解されたものが好ましく、熱融着性有機繊維としては特に繊度が 0.5～1.5 d で繊維長が 1～10 mm のものが好ましい。

【0026】

なお、特開 2000-268796 のセパレータでは、耐機械的短絡性能を得るために、セパレータ密度を $0.165 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上としているが、本発明では熱融着性有機繊維を配合することにより、材料の真比重を抑えることができ、密度が $0.145 \text{ g}/\text{cm}^3$ 程度の低密度領域でも十分な耐機械的短絡性能を得

ることができる。従って、本発明のセパレータは密度 $0.15 \sim 0.18 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。

【0027】

本発明の密閉型鉛蓄電池は、このような本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータを用いて構成されたものであり、高出力、高容量、長寿命で電池性能の安定性に優れる。

【0028】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータ及び密閉型鉛蓄電池の実施の形態を詳細に説明する。

【0029】

本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、微細ガラス繊維を主体とし、無機粉体と叩解した天然パルプ、繊度 1.5 d 以下で繊維長が 1 mm 以上の熱融着性有機繊維を含むものである。

【0030】

本発明において、微細ガラス繊維としては、平均繊維径 $1.5 \mu\text{m}$ 以下の耐酸性を有するガラス繊維、特に、平均繊維径が $1 \mu\text{m}$ 以下の耐酸性が良好な含アルカリガラス繊維が好ましく、この微細ガラス繊維の含有量は、 $50 \sim 92$ 重量%であることが好ましい。微細ガラス繊維の平均繊維径が $1.5 \mu\text{m}$ を超えると、液保持力や抄造性等が低下する。また、その含有率が 50 重量%未満では、液保持力が不十分であり、 92 重量%を超えると相対的に無機粉体、天然パルプ及び有機繊維の含有量が低減して本発明による十分な改善効果が得られない。

【0031】

無機粉体の含有量が 5 重量%未満では短絡防止効果が十分でなく、 30 重量%を超えると相対的に微細ガラス繊維、天然パルプ及び有機繊維の割合が低減して機械的強度が劣るものとなる。従って、無機粉体の含有量は $5 \sim 30$ 重量%とするのが好ましい。

【0032】

この無機粉体としては、シリカ、二酸化チタン、ケイ藻土等を用いることがで

きるが、高親水性で低コストである点から、比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ粉末を用いることが好ましい。比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ粉末であれば、粒子内部及び粒子表面の細孔が多く、電解液の保液性の向上効果に優れる。

【0033】

叩解した天然パルプの含有量が2重量%未満では、短絡防止効果が低く、この含有量が15重量%を超えると、セパレータが硬くなり過ぎ、極板との密着性が低下する。従って、天然パルプの含有量は2～15重量%とするのが好ましい。

【0034】

この天然パルプとしては、針葉樹系のパルプをビーター等により叩解したものを用いるのが好ましい。即ち、針葉樹系パルプは繊維長が長く、均質であることから、極めて優れた補強効果を得ることができる。その叩解の程度は、カナディアン濾水度（カナダ標準濾水度）で表わした場合、0.3重量%濃度で250 mL以下、特に150 mL以下であることが好ましい（なお、叩解していない天然パルプの濾水度は600 mL以上である。）。このような濾水度に叩解された天然パルプであれば、通常のパルプの数倍の非常に大きな比表面積及び細孔容積を有し、反応性、親水性、保水性等に優れ、耐酸性も高く、しかも優れた補強効果を有するため、少量添加でセパレータの強度及び硬度を著しく増大させることができ、保液性、吸液性を損なうことはない。

【0035】

本発明において、この天然パルプは、その一部をフィブリル化セルロースで代替しても良い。フィブリル化セルロースは天然パルプをマイクロフィブリルにまで微細化したものであって、機械的強度の向上に有効である。ただし、このフィブリル化セルロースの含有量が5重量%を超えるとセパレータが硬くなり過ぎ、極板との密着性が低下するため、フィブリル化セルロースを配合する場合、その含有量は5重量%以下とし、フィブリル化セルロースと叩解した天然パルプとの合計の配合量が15重量%以下となるようにする。

【0036】

本発明において、用いる熱融着性有機繊維の繊度が1.5 dを超えると、配合

本数を多くすることができず、十分な配合効果を得ることができないため、1.5 d 以下の熱融着性有機繊維を用いる。有機繊維の繊維度は過度に小さくても取り扱い性、抄造時の繊維の分散状態等に不具合を生じ均質なセパレータが得られないため、熱融着性有機繊維の繊維度は特に0.5～1.5 dであることが好ましい。

【0 0 3 7】

また、熱融着性有機繊維の繊維長が1 mm未満では有機繊維同士の絡み合いによる強度及び加工性の向上効果を十分に得ることができないため、有機繊維の繊維長は1 mm以上、特に3 mm以上であることが好ましい。有機繊維の繊維長の上限は、取り扱い性、抄造性等の面から、好ましくは10 mm以下、特に5 mm以下である。

【0 0 3 8】

このような熱融着性有機繊維の含有量が3重量%未満では、熱融着性有機繊維を配合したことによる強度及び加工性の向上効果を十分に得ることができず、15重量%を超えると相対的にガラス繊維や無機粉体及び天然パルプの配合量が低減して、保液性、吸液性、耐短絡性能等が損なわれる恐れがある。従って、熱融着性有機繊維の配合量は3～15重量%、好ましくは5～10重量%とする。特に、本発明では、繊維度1.5 d以下で繊維長が1 mm以上という細く短い熱融着性有機繊維を用いることで、15重量%以下の少ない配合量でも、シール加工性等において有機繊維の配合効果を十分に得ることができる。

【0 0 3 9】

熱融着性有機繊維としては耐酸性、熱融着性等に優れたポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、アクリル繊維等が好ましく、特に表面を低温溶融する様に変性した表面変性型ポリエステル繊維が融着加工性、セパレータの均質性の点で好ましい。

【0 0 4 0】

本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、上記の成分を常法に従って混合、抄造することにより製造することができる。

【0 0 4 1】

本発明において、セパレータの密度は $0.15 \sim 0.18 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。セパレータの密度がこれよりも少ないと、セパレータの空隙が多くなり、厚さの薄い平板電極用セパレータとした場合に十分な耐短絡性を得ることができない。密度が 0.2 g/cm^3 より高くなると、保液性等が低下する。また、本発明のセパレータは厚さ（後述の実施例における測定方法による厚さ） $0.3 \sim 2.0 \text{ mm}$ 程度であることが好ましい。

【0042】

なお、本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、本発明の目的を損なわない範囲で上記微細ガラス繊維、無機粉体、天然パルプ及び熱融着性有機繊維以外の成分を含んでいても良い。

【0043】

本発明の密閉型鉛蓄電池は、このような本発明のセパレータを用いて、常法に従って製造される。

【0044】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例で用いた材料は次の通りである。

〔使用材料〕

ガラス繊維	：平均繊維径約 $0.8 \mu\text{m}$ の含アルカリガラス繊維
シリカ粉末	：比表面積約 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ粉末
叩解した天然パルプ	：針葉樹系パルプをカナディアン濾水度約 150 mL に叩解したもの
熱融着性有機繊維 1.5 d	：繊維度 1.5 d、繊維長 3 mm の表面変性ポリエステル繊維
熱融着性有機繊維 4.0 d	：繊維度 4.0 d、繊維長 10 m の表面変性ポリエステル繊維

【0045】

実施例 1, 3、比較例 1～6

表 1 に示す材料配合にて蓄電池用セパレータを製造し、その諸特性等の測定結果を表 1 に示した。折曲強度の測定結果は、図 6 にグラフ化した。

【0046】

なお、各測定法等は下記の通りである。

① 厚さ (mm) 及び密度 (g/cm^3)

試料を厚み方向に $2\text{ N}/\text{cm}^2$ の圧力で押圧した状態で測定した厚み T (SBA4501) を求め、この厚み T と電子天秤にて測定した質量 W と、試料の面積 S から、密度を $W/(T \times S)$ で算出した。

② 引張強度 ($\text{N}/10\text{ mm}^2$)

SBA4501 により測定した。標準材料 (比較例 1 のもの) での測定値を 100 とした相対値も求めた。

③ 貫通強度

太さ 1 mm で球状の先端を有するニードルを、固定した試料に対して垂直方向に、 $120\text{ mm}/\text{min}$ の速度にて押し付け、貫通する際の最大荷重を測定する。本測定値はニードル先端の微小な形状差に影響されるので、標準試料 (比較例 1 のもの) での測定値を 100 として相対値で示した。この値は機械的短絡の指標であり、大きいほど機械的な短絡防止効果に優れる。

④ 引裂強度

図 3 に示す方法で行った。まず、強度を測定したい方向を 75 mm とした縦 63 mm、横 75 mm の試料 5 を切り出し (図 3 (a))、測定方向に対して約 $1/3$ 程度 ($63\text{ mm} \div 3 = 18 \sim 19\text{ mm}$) の切目 5A を付けておく (図 3 (b))。そして、図 3 (c), (d) に示すように切目 5A を付けた片方から試料 5 を引き裂き (5B は裂け目を示す。)、このときの抵抗値を東洋精機社製「ELMENDORF TEARING TESTER」にて測定した。標準材料 (比較例 1 のもの) での測定値を 100 とした相対値も求めた。

⑤ 折曲強度 ($\text{N}/10\text{ mm}^2$)

図 5 に示す方法で行った $25\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ の試料 8 を切り出し (図 5 (a))、直径 4.5 mm の金属棒 9 に沿って長手方向の中央から折り曲げ (図 5 (

b), (c))、次に金属棒 9 を抜き取り、試料 8 の折り曲げ部 8 A に 2 k g の重り 1 0 を 5 秒間載せて折目 8 B をつける (図 5 (d), (e))。その後、試料 8 を伸ばしてから、試料の引張強度を引張試験機 (今田製作所社製) により測定する。折目は 1 回目は抄造時のネット面側に付け、2 回目は 1 回目と反対側に折り曲げて、反対側の面に折目を付け、以降折目側を交互に変え、その都度、引張強度の測定を行う。

なお、2 回目の折曲強度については、標準材料 (比較例 1 のもの) での測定値を 1 0 0 とした相対値も求めた。また、折り曲げる前の強度に対する折り曲げる前の強度から 2 回目折り曲げ時の強度を引いた値を折曲強度低下率として求めた。

⑥ 定電圧耐短絡性

2 つの平板鉛電極板 (電極面積約 7 mm^2) の間に、厚み 0.5 mm のセパレータを挟んで配置し、硫酸鉛の飽和溶液中に浸漬する。更に、 2.9 N/m^2 の圧迫力を加えた状態で、これに一定電圧 1 0 V を印加する。負極より成長した金属鉛が正極に到達すると、電極間の抵抗値が急激に減少するので、この時間を測定し、セパレータの厚みで除す。本測定値は、標準試料 (比較例 1 のもの) での測定値を 1 0 0 とした相対値で示した。この値は大きいほど電気化学的短絡防止効果に優れる。

⑦ 含水性 (%)

$70 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ に切断した試料の重量 a を測定した後、6 0 分間水に浸す。その後、水から取り出して垂直に吊り下げ、試料から水滴が滴下しなくなるまで放置した後重量 b を測定する。含水前の測定重量 a と含水後の測定重量 b から、含水率 (%) = $(b - a) \div b \times 100$ を算出し、含水性とする。この含水性はセパレータの保液性の指標であり、大きい程保液性に優れる。

⑧ 吸液性 (mm/min)

試料を垂直にしてその下部を比重 1.30 の希硫酸に浸漬し、浸漬時より 1 分間に上昇する液位を測定することにより求める。

⑨ シール強度 (g/mm)

$25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ の試料を切り出し、図 4 に示す如く、2 枚を重ね合せて側

辺縁部をそれぞれ 1 mm 幅で熱シールして袋状とした試料 6 の上部開口部分を治具 7 A, 7 B により離反する方向に引っ張ったときの抵抗値を上記引張試験機により測定した。このシール強度は一般的な電池組み立て作業には 1 0 0 g / mm 以上が必要とされ、それよりも小さいと使用が困難であると考えられる。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

例	実施例			比較例					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
(重配合量%)									
微細ガラス繊維	80	75	70	100	75	80	83	65	70
叩解した天然ハルプ	5	5	5	—	—	10	5	5	10
無機粉体	10	10	10	—	20	10	10	10	10
熱融着性有機繊維1.5d	5	10	15	—	—	—	2	20	—
熱融着性有機繊維4.0d	—	—	—	—	5	—	—	—	10
厚さ (mm)	1.0	1.0	0.9	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1	1.0
密度 (g/cm ³)	0.163	0.157	0.151	0.140	0.200	0.173	0.165	0.147	0.175
引張強度	13.4	15.0	16.3	4.3	2.7	8.6	7.6	17.8	14.8
測定値 (N/10mm ²)									
相対値 (%)	312	349	379	100	63	200	177	414	344
貫通強度 相対値 (%)	200	210	230	100	70	190	120	255	200
引裂強度	124	149	174	74	67	86	88	208	118
測定値 (g/mm)									
相対値 (%)	168	201	235	100	91	116	119	281	159
折曲強度	12.7	14.2	15.7	4.3	3.5	10.6	7.8	17.3	11.8
測定値 (N/10mm ²)									
1回	8.1	10.7	13.3	1.9	1.6	4.9	4.3	14.7	6.5
2回	6.8	9.2	11.0	1.7	1.4	2.4	2.1	12.8	5.2
3回	5.6	8.6	10.5	1.0	1.0	1.8	1.2	11.8	4.8
2回折曲強度相対値 (%)	410	554	663	100	83	145	127	771	313
折曲強度低下率 (%)	46	35	30	61	61	77	73	26	56
定電圧耐短絡性 相対値 (%)	4300	4400	4200	100	1600	4500	4400	3600	1500
含水性 (%)	85	84	83	92	84	85	85	76	80
吸液性 (mm/min)	46	43	40	50	40	50	48	32	45
シル強度 (g/mm)	147	338	652	0	0	0	27	934	83

【0 0 4 8】

表 1 より次のことが明らかである。

【0 0 4 9】

即ち、ガラス繊維のみの比較例 1 では、貫通強度は低く、定電圧耐短絡性にも劣る。また、引張強度、引裂強度、折曲強度等も十分ではない。ガラス繊維とシリカ粉末と有機繊維を配合した比較例 2 では、定電圧耐短絡性は改善されるが、貫通強度が極めて低い。また、引張強度、折曲強度、引裂強度も比較例 1 よりも更に劣る。比較例 3 は特開 2 0 0 0 - 2 6 8 7 9 6 の実施例であり、ガラス繊維とシリカ粉末と天然パルプを含み、貫通強度と定電圧耐短絡性、引張強度は良好であるが、引裂強度、折曲強度が十分とは言えない。これら比較例 1 ～ 3 はシール性が無く、ヒートシール不可能である。

【0 0 5 0】

また、ガラス繊維、シリカ粉末、天然パルプ及び 1. 5 d の有機繊維を配合しても、有機繊維の配合量が 2 重量%と少ない比較例 4 では、折曲強度等の十分な改善効果は得られず、シール性も得られない。この有機繊維の配合量が 2 0 重量%と多い比較例 5 では、折曲強度等が高く、またシール性も良好であるが、セパレータの基本特性である保液性（含水性）、吸液性が損なわれる。有機繊維を配合したものであっても、4. 0 d の太い有機繊維を配合した比較例 6 では、全体の孔径が大きくなり、定電圧耐短絡性が低下し、またシール性も劣り、実用レベルの 1 0 0 g/mm 以上を得ることはできない。

【0 0 5 1】

これに対して、ガラス繊維、天然パルプ及びシリカ粉末に更に 1. 5 d の有機繊維を本発明の範囲内で配合した実施例 1 ～ 3 のセパレータは、保液性、吸収性も優れる上に、貫通強度、定電圧耐短絡性が良好で、引張強度、引裂強度、折曲強度がいずれも良く、しかもシール性に優れ、シール強度が十分に高い。

【0 0 5 2】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば、密閉型鉛蓄電池の正極板と負極板との電氣的短絡が起き難く、しかも、折曲強度、繰返し折り曲げに対する耐久性、引

裂強度にも優れ、また袋状セパレータへの加工も容易な密閉型鉛蓄電池用セパレータが提供される。本発明のセパレータは、極板へのU字加工、その他多様な折り曲げ工程に対しても十分な耐久性を有し、電池の組み立て作業性に優れ、また、サイドショートの問題もない、高度な耐短絡性セパレータであり、このような本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータを用いた本発明の密閉型鉛蓄電池によれば、高出力、高容量かつ長寿命で電池性能の安定性に優れた密閉型鉛蓄電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータの構造を示す模式図である。

【図 2】

特開 2 0 0 0 - 2 6 8 7 9 6 のセパレータの構造を示す模式図である。

【図 3】

実施例及び比較例における引裂強度の測定方法を説明する図であって、図 3 (a), (b), (d) は平面図、図 3 (c) は側面図である。

【図 4】

実施例及び比較例におけるシール強度の測定方法を説明する正面図である。

【図 5】

実施例及び比較例における折曲強度の測定方法を説明する正面図である。

【図 6】

実施例 1 ～ 3、比較例 1 ～ 6 の折曲強度の測定結果を示すグラフである。

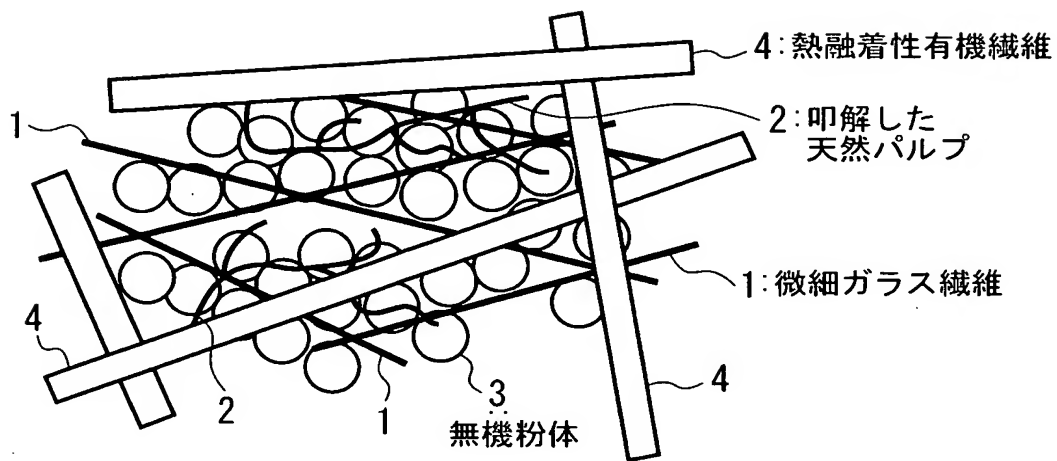
【符号の説明】

- 1 微細ガラス繊維
- 2 叩解した天然パルプ
- 3 無機粉体
- 4 熱融着性有機繊維
- 5, 6, 8 試料
- 7 A, 7 B 治具
- 9 金属棒

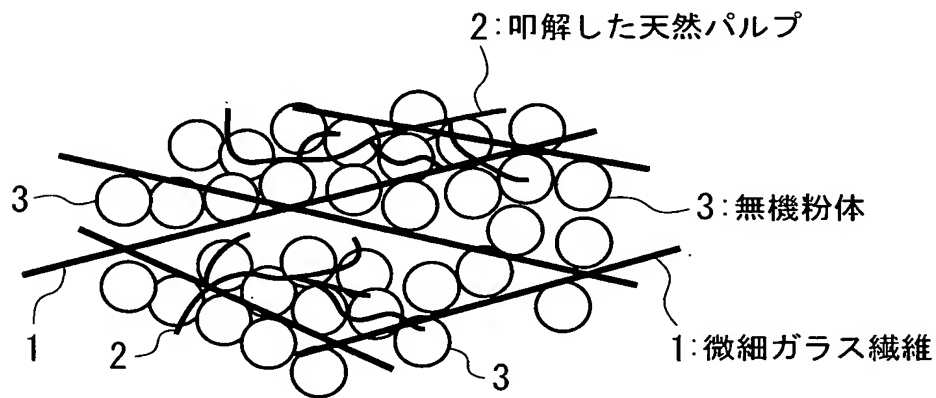
1 0 重り

【書類名】 図面

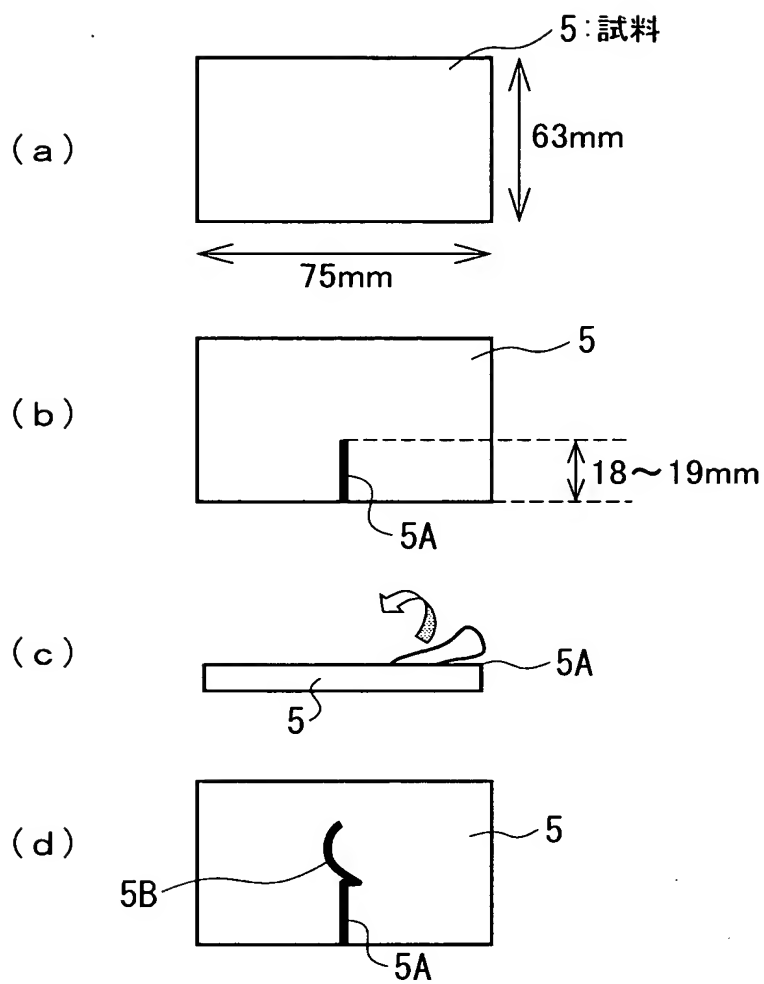
【図 1】



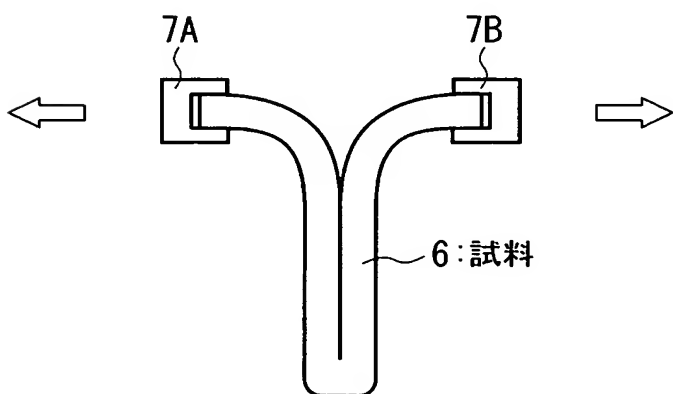
【図 2】



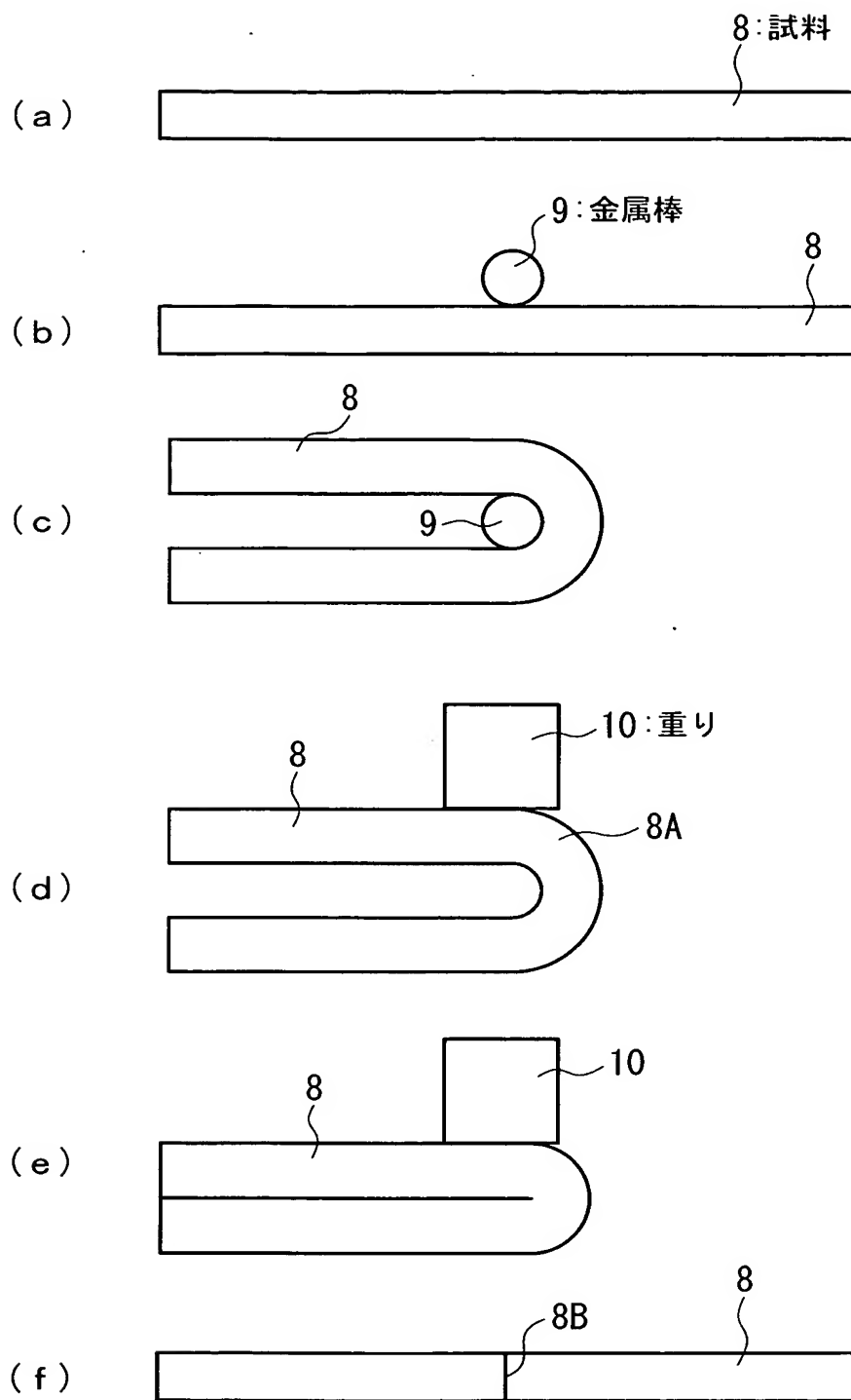
【図 3】



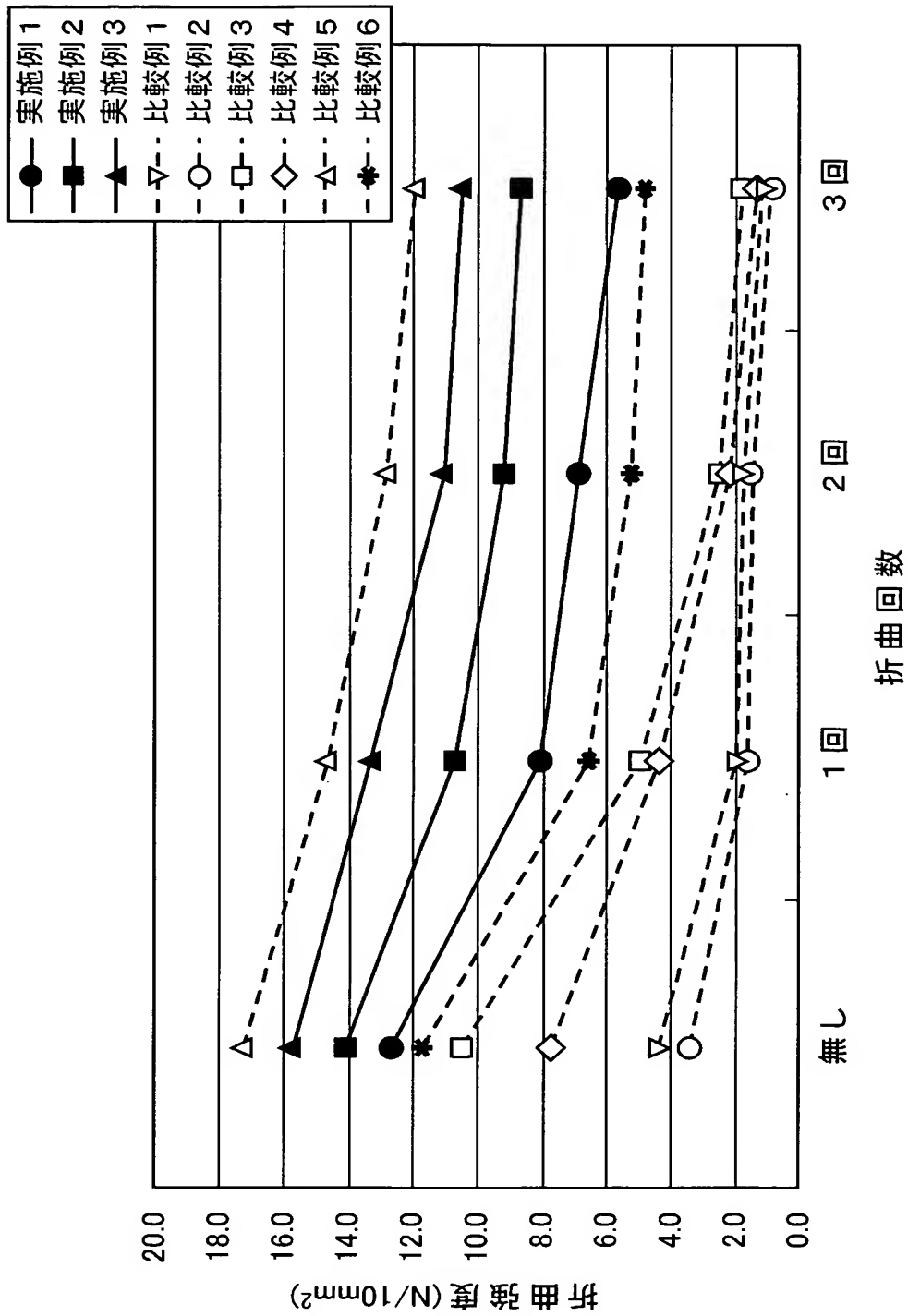
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鉛の浸透短絡等の電気化学的短絡及び機械的短絡といった電池の正極板と負極板との間の耐短絡性に優れ、しかも折曲強度、繰り返しの折り曲げに対する耐久性、引裂強度にも優れ、かつ、袋状セパレータへの加工も容易で側部からの活物質の脱落の問題のない密閉型鉛蓄電池用セパレータと、このような密閉型鉛蓄電池用セパレータを用いた高出力、高容量で、電池性能の安定性に優れ、長寿命な密閉型鉛蓄電池を提供する。

【解決手段】 微細ガラス繊維 1 を主体として構成され、無機粉体 3 と、叩解した天然パルプ 2 と熱融着性有機繊維 4 とを含む密閉型鉛蓄電池用セパレータ。熱融着性有機繊維 4 の繊度は 1.5 d（デニール）以下で繊維長は 1 mm 以上であり、その含有量は 3 ～ 15 重量％である。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 2 8 9 3 2 5
受付番号	5 0 1 0 1 3 9 8 6 4 1
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 3 年 9 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成13年 9月21日

次頁無

特願 2 0 0 1 - 2 8 9 3 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 0 0 8]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 1 2 月 1 4 日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府大阪市中心区北浜四丁目 7 番 2 8 号
氏 名	日本板硝子株式会社